

Requested Patent: EP0660701A1

Title:

PHOTOSTABLE FILTERING COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A UV-A
FILTER AND A FILTERING POLYMER OF THE BENZOTRIAZOLE SILICONE TYPE

Abstracted Patent: AU678382

Publication Date: 1997-05-29

Inventor(s): HANSENNE ISABELLE; FORESTIER SERGE; DEFLANDRE ANDRE

Applicant(s): OREAL

Application Number: AU19930048224 19930915

Priority Number(s): FR19920011099 19920917; WO1993FR00886 19930915

IPC Classification: A61K7/48

Equivalents: AU4822493

ABSTRACT:

Ep660701/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 EUROPATFULL COPYRIGHT 2000 WILA

GRANTED PATENT - ERTEILTES PATENT - BREVET DELIVRE

ACCESSION NUMBER: 660701 EUROPATFULL EW 199724 FS PS
TITLE: PHOTOSTABLE FILTERING COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A
UV-A FILTER AND A FILTERING POLYMER OF THE BENZOTRIAZOLE
SILICONE TYPE.
PHOTOSTABILE, FILTRIERENDE, KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNG
ENTHALTEND EINEN UVA-FILTER UND EIN BENZOTRIAZOL-SILIKON-
POLYMER.
COMPOSITION COSMETIQUE FILTRANTE PHOTOSTABLE CONTENANT
UN FILTRE UV-A ET UN POLYMERE FILTRE DU TYPE SILICONE
BENZOTRIAZOLE.
INVENTOR(S): HANSENNE, Isabelle, 156-158, rue Legendre, F-75017
Paris, FR;
FORESTIER, Serge, 16, allée Ferdinand-Buisson, F-77410
Claye-Souilly, FR;
DEFLANDRE, Andre, Route-de-Manon, F-60560 Orry-la-Ville,
FR
PATENT ASSIGNEE(S): L'OREAL, 14, rue Royale, 75008 Paris, FR
PATENT ASSIGNEE NO: 220280
AGENT: Casalonga, Axel et al, BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8, 80469 Muenchen, DE
AGENT NUMBER: 14511
OTHER SOURCE: EPB1997039 EP 0660701 B1 970611
SOURCE: Wila-EPS-1997-H24-T1
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Anmeldung in Franzoesisch; Veroeffentlichung in
Franzoesisch
DESIGNATED STATES: R AT; R BE; R CH; R DE; R DK; R ES; R FR; R GB; R GR; R
IE; R IT; R LI; R LU; R MC; R NL; R PT; R SE
PATENT INFO.PUB.TYPE: EPB1 EUROPAEISCHE PATENTSCHRIFT (Internationale
Anmeldung)
PATENT INFORMATION:
PATENT NO KIND DATE

EP 660701 B1 19970611
'OFFENLEGUNGS' DATE: 19950705
APPLICATION INFO.: ***EP 1993-920883 19930915***
PRIORITY APPLN. INFO.: FR 1992-11099 19920917
RELATED DOC. INFO.: WO 93-FR886 930915 INTAKZ
WO 9406404 940331 INTPNR
REFERENCE PAT. INFO.: EP 365370 A EP 392883 A
FR 2440933 A FR 2680683 A
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: A61K007-42
SECONDARY: A61K007-48 A61K007-06
FIELD AVAILABILITY: RLI; AG; REPCOMMENT:W1
DETDFR; CLMEN; CLMDE; CLMFR
PAGE COUNT: 30
NUMBER OF CLAIMS: 11

DESCRIPTION (FRENCH):

La presente invention est relative a une composition cosmetique photostable


destinee a proteger la peau et les cheveux du rayonnement UV, contenant un filtre UV-A et un polymere filtre du type silicone benzotriazole, a son utilisation pour la protection de la peau et des cheveux contre les rayons UV et a un procede de stabilisation du filtre UV-A par une silicone benzotriazole.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'epiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la denomination d'UV-B, provoquent des erythemes et des brulures cutanees qui peuvent nuire au developpement du bronzage; ce rayonnement UV-B doit donc etre filtre.

On sait egalement que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une alteration de celle-ci notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposee au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'elasticite de la peau et l'apparition de rides conduisant a un vieillissement premature. Ils favorisent le declenchement de la reaction erythemateuse ou amplifient cette reaction chez certains sujets et peuvent meme etre a l'origine de reactions phototoxiques ou photoallergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Le brevet francais n.degree. 2 440 933 decrit le 4-(tert.-butyl) 4'-methoxy dibenzoylmethane a titre de filtre UV-A. Il est propose d'associer ce filtre UV-A particulier, vendu sous la denomination "PARSOL 1789".reg. par la Societe GIVAUDAN, a differents filtres UV-B dans le but d'absorber l'ensemble des rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm.

Malheureusement, lorsque ce filtre UV-A est utilise seul ou en association avec des filtres UV-B, il ne possede pas une stabilite photochimique satisfaisante pour garantir une protection constante de la peau durant une exposition solaire prolongee, ce qui necessite des applications repetees a intervalles reguliers et rapproches si l'on veut obtenir une protection efficace de la peau contre les rayons UV.

La demanderesse a decouvert qu'en associant, dans des proportions et dans un rapport en poids definis, le 4-(tert.-butyl)4'-methoxydibenzoylmethane a un polymere filtre du type silicone benzotriazole comportant au moins une unite de formule :  dans laquelle

R' designe un groupe hydrocarbone sature ou insature en C.sub1.-C.sub30., un groupe hydrocarbone halogene en C.sub1.-C.sub8. ou un groupe trimethylsilyloxy;

a = 1 ou 2;

X = - A - Y ou A represente un radical divalent hydrocarbone aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant eventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygene;

Y represente un reste 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazole portant eventuellement, sur un ou les deux noyaux aromatiques, un ou plusieurs substituants alkyle en C.sub1.-C.sub8., alcenyle en C.sub2.-C.sub8., halogene, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino, on obtenait d'une maniere surprenante, une stabilite photochimique satisfaisante du 4-(tert.-butyl) 4'-methoxydibenzoylmethane. On dispose ainsi d'une association stabilisee protegeant l'epiderme humain et les cheveux contre les rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm.

De plus, une telle association confere a la composition filtrante la contenant, outre un bon indice de protection dans l'UV-A et un bon facteur de protection solaire, des proprietes cosmetiques ameliorees au niveau de l'effet collant a l'application et de l'aspect gras en final apres penetration, ainsi qu'une bonne remanence a l'eau, c'est-a-dire une bonne stabilite de l'indice de protection au cours du temps, notamment apres la douche ou la baignade.

L'indice de protection dans l'UV-A et le facteur de protection solaire (SPF) sont determines en utilisant la methode in vitro decrite par B.L. DIFFEY et al. dans J.Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989).

Cette methode consiste a determiner les facteurs de protection monochromatique tous les 5 nm dans une gamme de longueurs d'onde de 290 a 400 nm et a calculer a partir de ceux-ci le facteur de protection solaire.

En plus des unites de formule (I), le polymere filtre peut comporter des unites de formule : $\langle \text{chemical formula} \rangle$ dans laquelle R' a la meme signification que dans la formule (I);
b est un nombre entier designant 1, 2 ou 3.

A titre de groupe hydrocarbure, on peut citer les radicaux alkyle en C.sub1.-C.sub30., alkenyle en C.sub2.-C.sub30., cycloalkyle ou aromatique comme phenyle ou tolyle.

A titre de groupe hydrocarbure halogene, on peut citer le radical 3,3,3,-trifluoropropyle.

Dans le polymere filtre constitue de motifs (I) et eventuellement (II), au moins 40% en nombre des radicaux R' sont des radicaux methyle. Le nombre total des unites (I) et (II) est de preference inferieur ou egal a 250 et est compris en particulier entre 2 et 50.

De tels polymeres filtres a chaine siloxanique sont decrits notamment dans les demandes de brevet europeen n.degree. 0 388 218 et 0 392 883.

De par leur caractere lipophile, les filtres utilises se repartissent uniformement dans les supports cosmetiques classiques contenant au moins une phase grasse ou se presentant sous forme de dispersions aqueuses de vesicules lipidiques et peuvent ainsi etre appliques sur la peau pour constituer un film protecteur efficace.

La presente invention a ainsi pour objet une composition cosmetique photostable, protegeant la peau ou les cheveux contre le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, et comprenant, dans un support cosmetiquement acceptable contenant au moins une phase grasse, 0,5 a 4% en poids de 4-(tert.-butyl) 4'-methoxydibenzoylmethane et 0,1 a 20% en poids, de preference 0,5 a 15%, de silicone benzotriazole telle que definie ci-dessus, le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-methoxydibenzoylmethane etant compris entre 1 et 10.

La limite superieure de ce rapport est determinee par la solubilite des filtres dans la phase grasse utilisee dans la composition ou dans la phase lipidique presente dans la dispersion vesiculaire.

La presente invention a aussi pour objet un procede de traitement cosmetique de la peau ou des cheveux destine a les proteger contre les

effets des rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, consistant à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de stabilisation du 4-(tert.-butyl) 4'-methoxy dibenzoylmethane vis-à-vis du rayonnement UV à l'aide d'une silicone benzotriazole telle que définie ci-dessus, procédé dans lequel on utilise 0,1 à 20% en poids de silicone benzotriazole définie ci-dessus pour stabiliser de 0,5 à 4% en poids de 4-(tert.-butyl) 4'-methoxydibenzoylmethane, le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-methoxydibenzoylmethane étant compris entre 1 et 10.

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Cette composition peut se présenter en particulier sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, d'huile, de dispersion vésiculaire, d'émulsion telle qu'une crème ou un lait, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés tels que des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des charges, des sequestrants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants, des pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm comme les oxydes de fer, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, des acides gras, des esters d'acides gras, des alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, les huiles de silicone et les isoparaffines.

Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelila, de canne à sucre, du Japon, les ozokerites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

La composition selon l'invention peut également contenir des nanopigments d'oxyde métallique dispersés dans la phase grasse et/ou dans la phase aqueuse.

Elle peut aussi contenir d'autres filtres UV lipophiles, et notamment UV-B.

La composition selon l'invention peut se presenter sous forme de dispersion vesiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, preparee selon des procedes connus. On peut, par exemple, faire gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des spherules disperseees dans le milieu aqueux comme decrit dans l'article BANGHAM, STANDISH & WATKINS, J. mol. Biol., 13, 238 (1965) ou dans les brevets FR-2 315 991 et 2 416 008 de la demanderesse. On trouvera la description des divers modes de preparation dans "Les liposomes en biologie cellulaire et pharmacologie". Edition INSERM/John Libbery Eurotext, 1987, pages 6 a 18.

Lorsque la composition se presente sous forme d'emulsion ou de dispersion vesiculaire, la phase aqueuse peut contenir des filtres UV hydrosolubles tels que l'acide benzoique 1,4-bis(3-methylidene 10-camphosphosulfonique)], l'acide 2-phenylbenzimidazole 5-sulfonique ou l'acide 2-hydroxy 4-methoxybenzophenone 5-sulfonique, ces acides etant salifies ou non.

Dans le cas d'une composition conditionnee en aerosol, on utilise des propulseurs classiques tels que les alcanes, les fluoroalcanes et les chlorofluoroalcanes.

Lorsque la composition cosmetique selon l'invention est utilisee pour la protection de l'epiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se presenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vesiculaire, d'huile ou encore sous forme d'emulsion telle qu'une creme ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de batonnet solide ou de mousse aerosol.

Lorsque la composition cosmetique selon l'invention est utilisee pour la protection des cheveux, elle peut se presenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'emulsion, de dispersion vesiculaire, de laque pour cheveux et constituer par exemple une composition a rincer, a appliquer avant ou apres shampooing, avant ou apres coloration ou decoloration, avant, pendant ou apres permanente ou defrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de defrisage, de coloration ou decoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisee comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que creme de traitement de l'epiderme, fond de teint, baton de rouge a levres, fard a paupieres, fard a joues, mascara ou ligneur encre appele "eye liner", elle peut se presenter sous forme solide ou pateuse, anhydre ou aqueuse, comme des emulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile, des dispersions vesiculaires ou encore des suspensions.

L'invention sera mieux illustree par les exemples ci-apres.

EXEMPLE 1

On prepare une emulsion anti-solaire huile-dans-eau de composition suivante : <image> <image>

EXEMPLE 2

On prepare une huile antisolaire de composition suivante : <image>

EXEMPLE 3

On prepare une emulsion antisolaire de composition suivante : <image>

EXEMPLE 4

On prepare une creme de jour pour le visage de composition suivante :
<image>

EXEMPLE 5

Lotion de protection capillaire :

<image>

EXEMPLE 6

Emulsion anti-solaire huile-dans-eau :

<image>

EXEMPLE 7

Emulsion anti-solaire eau-dans-huile :

<image>

Modes de preparation des silicones A, B et C

Silicone A

On chauffe a 40.degree.C, sous agitation et sous azote, un melange de 3-allyl 2-hydroxy 5-methyl phenyl benzotriazole (5 g, 18 meq), de bis(trimethylsiloxy)methylsilane (Petrarch Systems Inc., B 2497, 4,2 g, 18 meq en SiH) et de complexe cyclovinylnmethyle siloxane au platine (Petrarch, PC085, 5 .mu.l) dans du toluene sec (8 ml) a 60-70.degree.C. On laisse sous agitation et a 40.degree.C jusqu'a disparition des groupements SiH (absence de bande a 2180 cm.sup-1. en infrarouge), soit 2 heures. On evapore le solvant. L'huile brune obtenue est chromatographiee sur colonne de silice (150 g, eluant : heptane/dichloromethane 80:20). Apres elimination des fractions de tetes, on obtient le produit attendu sous forme d'une poudre blanche (6 g, rendement = 65%).

Spectre .sup13.C RMN (CDCl.sub3.) : spectre conforme a la formule.

Spectre .sup29.Si RMN (CDCl.sub3.) : spectre conforme a la formule.

UV (Ethanol) .lambda..submax. = 303 nm, .epsi..submax. = 16000

.lambda..submax. = 342 nm, .epsi..submax. = 15300.

<table>

Silicone B

On ajoute, goutte a goutte, en une heure, a une solution de 3-allyl 2-hydroxy 5-methyl phenyl benzotriazole (61,6 g, 232 meq) et de complexe cyclovinylnmethyle siloxane au platine (Petrarch PC085, 50 .mu.l) dans du toluene sec (150 ml) a 80-90.degree.C, sous azote et sous agitation, du 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethylhexasiloxane (50 g, 232 meq en SiH). On laisse sous agitation et a 80.degree.C jusqu'a disparition des groupements SiH (absence de bande a 2180 cm.sup-1. en infrarouge), soit 4 heures. On evapore le solvant. L'huile visqueuse orangee obtenue (103 g)

est purifiée sur colonne de silice (500 g, éluant heptane/dichlorométhane 9:1 pour éliminer les monomères, puis heptane/dichlorométhane/AcOH 90:9.8:0,2 pour donner le produit attendu sous forme d'une cire blanche (70 g, rendement = 63%).

Spectre ¹³C RMN (CDCl₃) : spectre conforme à la formule.

Spectre ²⁹Si RMN (CDCl₃) : spectre conforme à la formule.

UV (Ethanol) λ_{max} = 302 nm, ϵ_{max} = 30200

λ_{max} = 340 nm, ϵ_{max} = 27700.

<table>

Silicone C

On ajoute, goutte à goutte, en 1 heure 15 minutes, à une solution de 3-méthallyl 2-hydroxy 5-méthyl phényl benzotriazole (90 g, 322 meq) et de complexe cyclovinylméthyle siloxane au platine (Petrarch PC 085, 0,3 ml) dans du toluène sec (130 ml) à 80.°C, sous azote et sous agitation, du bis-(triméthylsiloxy)méthylsilane (Petrarch Systems Inc., B 2497, 75,4 g, 322 meq en SiH). On laisse sous agitation à 80.°C jusqu'à disparition du benzotriazole de départ, soit 4 heures. On évapore le solvant. L'huile brune obtenue est cristallisée dans l'éthanol pour obtenir le produit attendu sous forme de poudre blanc cassé (97 g, rendement = 60%).

Spectre ¹³C RMN (CDCl₃) : spectre conforme à la formule.

Spectre ²⁹Si RMN (CDCl₃) : spectre conforme à la formule.

UV (Ethanol) λ_{max} = 303 nm, ϵ_{max} = 16300

λ_{max} = 343 nm, ϵ_{max} = 15600.

<table>

CLAIMS (ENGLISH):

1. Photostable filtering cosmetic composition for the protection of the skin and the hair against ultraviolet rays with wavelengths between 280 and 380 nm, characterized in that it comprises, in a cosmetically acceptable vehicle containing at least one fatty phase, 0.5 to 4% by weight of 4-(tert-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane and 0.1 to 20%, preferably 0.5 to 15% by weight, of a filtering polymer of the benzotriazole silicone type containing at least one unit of formula: <image> in which

R' denotes a saturated or unsaturated C_{sub1}-C_{sub30} hydrocarbon group, a C_{sub1}-C_{sub8} halogenated hydrocarbon group or a triméthylsilyloxy group, at least 40% in numerical terms of the radicals R_{sub1} being méthyl radicals;

a = 1 or 2;

X = - A - Y where A represents an aliphatic or aromatic divalent hydrocarbon radical containing at least 2 carbon atoms and optionally containing one or more oxygen atoms;

Y represents a 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole résidue optionally bearing, on one or both of the aromatic rings, one or more C_{sub1}-C_{sub8} alkyl, C_{sub2}-C_{sub8} alkenyl, halogen, alkoxy, carboxyl, hydroxyl or amino substituents, the weight ratio of the benzotriazole silicone to the 4-(tert-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane being between 1 and 10.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that the benzotriazole silicone comprises, in addition to the units of formula (I), units of formula: <chemical formula> in which R' has the same meaning as in Claim 1 and b is an integer denoting 1, 2 or 3, at least 40% in numerical terms of the radicals R' being méthyl radicals.

3. Cosmetic composition according to Claim 1 or 2, characterized in that

it constitutes a composition for protecting the human epidermis or an antisun composition and is in the form of a lotion, a thickened lotion, a gel, an oil, a vesicle dispersion, a cream, a milk, a powder, a solid stick, a foam or a spray.

4. Cosmetic composition according to Claim 1 or 2, characterized in that it constitutes a make-up composition for the eyelashes, the eyebrows or the skin and is in solid or pasty, anhydrous or aqueous form, in the form of an emulsion, a suspension or a vesicle dispersion.


5. Cosmetic composition according to Claim 1 or 2, which is used for protection of the hair against ultra-violet rays, characterized in that it is in the form of a shampoo, a lotion, a gel, an emulsion, a vesicle dispersion or a lacquer for the hair.

6. Composition according to any one of Claims 1 to 5, in the form of an emulsion or vesicle dispersion of ionic or nonionic amphiphilic lipids, characterized in that it contains a water-soluble UV filter chosen from benzene-1,4-[di(3-methylidene-10-camphorsulfonic)] acid, 2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid, which may or may not be salified and which are present in the aqueous phase.

7. Cosmetic composition according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that it additionally comprises cosmetic adjuvants chosen from fats, organic solvents, silicones, thickeners, softeners, lipophilic UV-B sunscreen agents, anti-foaming agents, hydrating agents, fragrances, preserving agents, anionic, cationic, nonionic or amphoteric surfactants or mixtures thereof, fillers, sequestering agents, anionic, cationic, nonionic or amphoteric polymers or mixtures thereof, propellants, basifying or acidifying agents, dyes and metal oxide pigments of particle size between 100 nm and 20,000 nm.

8. Composition according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that it additionally contains metal oxide nanopigments dispersed in the fatty phase and/or in the aqueous phase.

9. Cosmetic treatment process for the skin and the hair for protecting them against the effects of UV rays with wavelengths between 280 and 380 nm, characterized in that it consists in applying an effective amount of a filtering cosmetic composition as defined in any one of Claims 1 to 8.

10. Process for the stabilization of 4-(tert-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane with regard to UV radiation, characterized in that there is added 0.1 to 20%, and preferably 0.5 to 15% by weight, of a filtering polymer of the benzotriazole silicone type containing at least one unit of formula:  in which

R' denotes a saturated or unsaturated C.sub1.-C.sub30. hydrocarbon group, a C.sub1.-C.sub8. halogenated hydrocarbon group or a trimethylsilyloxy group, at least 40% in numerical terms of the radicals R.sub1. being methyl radicals;

a = 1 or 2;

X = - A - Y where A represents an aliphatic or aromatic divalent hydrocarbon radical containing at least 2 carbon atoms and optionally containing one or more oxygen atoms;

Y represents a 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazole residue optionally bearing, on one or both of the aromatic rings, one or more C.sub1.-C.sub8.

alkyl, C.sub2.-C.sub8. alkenyl, halogen, alkoxy, carboxyl, hydroxyl or amino substituents containing from 0.5 to 4% by weight of 4-(tert-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane; the weight ratio of the benzotriazole silicone to the 4-(tert-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane being between 1 and 10.

11. Process according to Claim 10, characterized in that the benzotriazole silicone comprises, in addition to the units of formula (I), units of formula: <chemical formula> in which R' has the same meaning as in Claim 10 and b is an integer denoting 1, 2 or 3, at least 40% in numerical terms of the radicals R' being methyl radicals.

CLAIMS (GERMAN):

1. Filternde, lichtstabile kosmetische Zusammensetzung zum Schutz der Haut und der Haare vor ultravioletten Strahlen einer Wellenlaenge von 280 bis 380 nm,

dadurch gekennzeichnet, dass

sie in einem kosmetisch geeigneten Traegermedium, das mindestens eine Fett-Phase enthaelt, 0,5 bis 40 Gew.% 4-(t-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und 0,1 bis 20 und vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.% eines polymeren Filterstoffs vom Typ einer Benzotriazol-Siliziumverbindung umfasst, die mindestens eine Einheit der Formel aufweist: <image> worin gilt:

R' bedeutet eine gesaettigte oder ungesaettigte C.sub1.-C.sub30.-Kohlenwasserstoff-, eine halogenierte C.sub1-8.-Kohlenwasserstoff- oder eine Trimethylsilyloxygruppe, wobei mindetens 40% der Anzahl der Reste R' Methylreste sind;

a = 1 oder 2;

X = -A-Y,

worin A einen aliphatischen oder aromatischen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest darstellt, der mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweist und gegebenenfalls ein oder mehrere Sauerstoffatome enthaelt;

Y stellt einen 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazol-Rest dar, der gegebenenfalls, auf einem oder den beiden aromatischen Kernen, einen oder mehrere C.sub1-8.-Alkyl-, C.sub2-8.-Alkenyl-, Halogen-, Alkoxy-, Carboxy-, Hydroxy- oder Amino-Substituenten aufweist, wobei das Gewichtsverhaeltnis der Benzotriazol-Siliziumverbindung zum 4-(t-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan 1 bis 10 betraegt.

2. Zusammensetzung gemaess Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Benzotriazol-Siliziumverbindung, zusaetzlich zu den Einheiten der Formel (I), Einheiten der Formel aufweist: <chemical formula> worin R' dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 1 hat und b eine ganze Zahl von 1 <image> , 2 oder 3 ist, wobei mindestens 40% der Anzahl der Reste R' Methylreste sind.

3. Kosmetische Zusammensetzung gemaess Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

sie eine Schutzmittelzusammensetzung fuer die menschliche Epidermis oder eine Sonnenschutzmittelzusammensetzung darstellt und in Form einer Lotion, verdickten Lotion, eines Gels, Oels, einer blaeschenartigen Dispersion, Creme, Milch, eines Pulvers bzw. Puders, Feststoffstaebchens, Schaums oder Spray vorliegt.

4. Kosmetische Zusammensetzung gemaess Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

sie eine Zusammensetzung zum Schminken der Wimpern, Augenbrauen oder der

Haut darstellt und in fester oder pasteuser, wasserfreier oder waessriger Form einer Emulsion, Suspension oder blaeschenartigen Dispersion vorliegt.


5. Kosmetische Zusammensetzung gemaess Anspruch 1 oder 2 zur Verwendung zum Schutz der Haare vor ultravioletten Strahlen, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Shampoo, einer Lotion, eines Gels, einer Emulsion, blaeschenartigen Dispersion oder eines Lacks fuer Haare vorliegt.

6. Zusammensetzung gemaess einem der Ansprueche 1 bis 5 in Form einer Emulsion oder blaeschenartigen Dispersion aus amphiphilen ionischen oder nicht-ionischen Lipiden, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen wasserloeslichen UV-Filterstoff enthaelt, der aus 1,4-(Di(3-methyliden-10-kamphosulfonsaeure))benzol, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsaeure und aus 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsaeure ausgewaehlt ist, welche in die Salzform ueberfuehrt sind oder nicht und in der waessrigen Phase vorliegen.

7. Kosmetische Zusammensetzung gemass einem der Ansprueche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem kosmetische Hilfsstoffe enthaelt, ausgewaehlt aus Fettkoerpern, organischen Loesungsmitteln, Siliconen, Verdickungsmitteln, weichmachenden Mitteln, lipophilen Sonnenfilterstoffen fuer UV-B, Antischaummitteln, hydratisierenden Mitteln, Parfuem-Produkten, Konservierungsstoffen, anionischen, kationischen, nicht-ioonischen oder amphoteren oberflaechenaktiven Mitteln oder deren Mischungen, Beaufschlagungsmitteln, Sequestriermitteln, anionischen, kationischen, nicht-ionische oder amphoteren Polymeren oder deren Mischungen, Treibmitteln, alkalisch oder sauer stellenden Mitteln, Farbstoffen und aus Pigmenten aus Metalloxiden einer Korngroesse von 100 bis 20 000 nm.

8. Zusammensetzung gemaess einem der Ansprueche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem Nanopigmente aus Metalloxid enthaelt, die in der fetthaltigen oder waessrigen Phase dispergiert sind.

9. Verfahren zur kosmetischen Behandlung der Haut und der Haare zu deren Schutz vor Ein- bzw. Auswirkungen von UV-Strahlen einer Wellenlaenge von 280 bis 380 nm, dadurch gekennzeichnet, dass es darauf beruht, dass man eine wirksame Menge einer in jedem der Ansprueche 1 bis 8 definierten kosmetischen Filterzusammensetzung zur Anwendung bringt.

10. Verfahren zum Stabilisieren von 4-(t-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan vor UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1 bis 20 und vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.% eines polymeren Filterstoffs vom Typ einer Benzotriazol-Siliziumverbindung, die mindestens eine Einheit der Formel aufweist:  worin gilt:

R' bedeutet eine gesaettigte oder ungesaettigte C.sub1-30.-Kohlenwasserstoff-, eine halogenierte C.sub1-8.-Kohlenwasserstoff- oder eine Trimethylsilyloxygruppe, wobei mindetens 40% der Anzahl der Reste R' Methylreste sind;

a = 1 oder 2;

X = -A-Y,

worin A einen aliphatischen oder aromatischen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest darstellt, der mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweist und gegebenenfalls ein oder mehrere Sauerstoffatome enthaelt;

Y stellt einen 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazol-Rest dar, der gegebenenfalls, auf einem oder den beiden aromatischen Kernen, einen oder mehrere C.sub1-8.-Alkyl-, C.sub2-8.-Alkenyl-, Halogen-, Alkoxy-, Carboxy-, Hydroxy- oder Amino-Substituenten aufweist, wobei das Gewichtsverhaeltnis der Benzotriazol-Siliziumverbindung zum 4-(t-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan 1 bis 10 betraegt.

11. Verfahren gemaess Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass

die Benzotriazol-Siliziumverbindung, zusaetzlich zu den Einheiten der Formel (I), Einheiten der Formel aufweist: <chemical formula> worin R' dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 10 hat und b eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3 ist, wobei mindestens 40% der Anzahl der Reste R' Methylreste sind.

CLAIMS (FRENCH):

1. Composition cosmetique filtrante, photostable, pour la protection de la peau et des cheveux contre les rayons ultraviolets de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, caracterisee par le fait qu'elle comprend dans un support cosmetiquement acceptable contenant au moins une phase grasse, 0,5 a 4% en poids de 4-(tert.-butyl) 4'-methoxy dibenzoylmethane et 0,1 a 20%, de preference 0,5 a 15% en poids, d'un polymere filtre du type silicone benzotriazole comportant au moins une unite de formule : <image> dans laquelle

R' designe un groupe hydrocarbure sature ou insature en C.sub1.-C.sub30., un groupe hydrocarbure halogene en C.sub1.-C.sub8. ou un groupe trimethylsilyloxy, au moins 40% en nombre des radicaux R' etant des radicaux methyle;

a = 1 ou 2;

X = - A - Y ou A represente un radical divalent hydrocarbure aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant eventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygene;

Y represente un reste 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazole portant eventuellement, sur un ou les deux noyaux aromatiques, un ou plusieurs substituants alkyle en C.sub1.-C.sub8., alkenyle en C.sub2.-C.sub8., halogene, alkoxy, carboxy, hydroxy ou amino, le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-methoxy dibenzoylmethane etant compris entre 1 et 10.

2. Composition selon la revendication 1, caracterisee par le fait que la silicone benzotriazole comprend, en plus des unites de formule (I), des unites de formule : <chemical formula> dans laquelle R' a la meme signification que dans la revendication 1, b est un nombre entier designant 1, 2 ou 3, au moins 40% en nombre des radicaux R' etant des radicaux methyle.

3. Composition cosmetique selon la revendication 1 ou 2, caracterisee par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'epiderme humain ou antisolaire et se presente sous forme de lotion, lotion epaissie, gel, huile, dispersion vesiculaire, creme, lait, poudre, batonnet solide, mousse ou spray.

4. Composition cosmetique selon la revendication 1 ou 2, caracterisee par le fait qu'elle constitue une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et se presente sous forme solide ou pateuse, anhydre

ou aqueuse, d'emulsion, de suspension, de dispersion vesiculaire.


5. Composition cosmetique selon la revendication 1 ou 2, utilisee pour la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets, caracterisee par le fait qu'elle se presente sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'emulsion, de dispersion vesiculaire ou de laque pour cheveux.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 a 5, sous forme d'emulsion ou de dispersion vesiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, caracterisee par le fait qu'elle contient un filtre UV hydrosoluble choisi parmi l'acide benzene 1,4-[di(3-methylidene 10-camphosulfonique)], l'acide 2-phenylbenzimidazole 5-sulfonique et l'acide 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone 5-sulfonique, salifies ou non et presents dans la phase aqueuse.

7. Composition cosmetique selon l'une quelconque des revendications 1 a 6, caracterisee par le fait qu'elle comprend en outre des adjuvants cosmetiques choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les epaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-B lipophiles, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphoteres ou leurs melanges, les charges, les sequestrants, les polymeres anioniques, cationiques, non-ioniques, amphoteres ou leurs melanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxydes metalliques de granulometrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 a 7, caracterisee par le fait qu'elle contient en outre des nanopigments d'oxyde metallique disperses dans la phase grasse et/ou dans la phase aqueuse.

9. Procede de traitement cosmetique de la peau et des cheveux pour les proteger contre les effets des rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, caracterise par le fait qu'il consiste a appliquer une quantite efficace d'une composition cosmetique filtrante telle que definie dans l'une quelconque des revendications 1 a 8.

10. Procede de stabilisation du 4-(tert.-butyl) 4'-methoxydibenzoylmethane vis-a-vis du rayonnement UV, caracterise par le fait que l'on ajoute 0,1 a 20%, et de preference 0,5 a 15% en poids, d'un polymere filtre du type silicone benzotriazole comportant au moins une unite de formule :  dans laquelle

R' designe un groupe hydrocarbure sature ou insature en C.sub1.-C.sub30., un groupe hydrocarbure halogene en C.sub1.-C.sub8. ou un groupe trimethylsilyloxy, au moins 40% en nombre des radicaux R' etant des radicaux methyle;

a = 1 ou 2;

X = - A - Y ou A represente un radical divalent hydrocarbure aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant eventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygene;

Y represente un reste 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazole portant eventuellement, sur un ou les deux noyaux aromatiques, un ou plusieurs substituants alkyle en C.sub1.-C.sub8. alcenyle en C.sub2.-C.sub8., halogene, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino, a 0,5 a 4% en poids de 4-(tert.-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane; le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-methoxydibenzoylmethane etant compris entre 1 et 10.

11. Procède selon la revendication 10, caractérise par le fait que la silicone benzotriazole comprend, en plus des unités de formule (I), des unités de formule : [*]c1ccc(cc1)N2C=NC3C(=N2)C(=C3)C4C(C=C4)C5C(C=C5)C6C(C=C6)C7C(C=C7)C8C(C=C8)C9C(C=C9)C10C(C=C10)C11C(C=C11)C12C(C=C12)C13C(C=C13)C14C(C=C14)C15C(C=C15)C16C(C=C16)C17C(C=C17)C18C(C=C18)C19C(C=C19)C20C(C=C20)C21C(C=C21)C22C(C=C22)C23C(C=C23)C24C(C=C24)C25C(C=C25)C26C(C=C26)C27C(C=C27)C28C(C=C28)C29C(C=C29)C30C(C=C30)C31C(C=C31)C32C(C=C32)C33C(C=C33)C34C(C=C34)C35C(C=C35)C36C(C=C36)C37C(C=C37)C38C(C=C38)C39C(C=C39)C40C(C=C40)C41C(C=C41)C42C(C=C42)C43C(C=C43)C44C(C=C44)C45C(C=C45)C46C(C=C46)C47C(C=C47)C48C(C=C48)C49C(C=C49)C50C(C=C50)C51C(C=C51)C52C(C=C52)C53C(C=C53)C54C(C=C54)C55C(C=C55)C56C(C=C56)C57C(C=C57)C58C(C=C58)C59C(C=C59)C60C(C=C60)C61C(C=C61)C62C(C=C62)C63C(C=C63)C64C(C=C64)C65C(C=C65)C66C(C=C66)C67C(C=C67)C68C(C=C68)C69C(C=C69)C70C(C=C70)C71C(C=C71)C72C(C=C72)C73C(C=C73)C74C(C=C74)C75C(C=C75)C76C(C=C76)C77C(C=C77)C78C(C=C78)C79C(C=C79)C80C(C=C80)C81C(C=C81)C82C(C=C82)C83C(C=C83)C84C(C=C84)C85C(C=C85)C86C(C=C86)C87C(C=C87)C88C(C=C88)C89C(C=C89)C90C(C=C90)C91C(C=C91)C92C(C=C92)C93C(C=C93)C94C(C=C94)C95C(C=C95)C96C(C=C96)C97C(C=C97)C98C(C=C98)C99C(C=C99)C100C(C=C100)C101C(C=C101)C102C(C=C102)C103C(C=C103)C104C(C=C104)C105C(C=C105)C106C(C=C106)C107C(C=C107)C108C(C=C108)C109C(C=C109)C110C(C=C110)C111C(C=C111)C112C(C=C112)C113C(C=C113)C114C(C=C114)C115C(C=C115)C116C(C=C116)C117C(C=C117)C118C(C=C118)C119C(C=C119)C120C(C=C120)C121C(C=C121)C122C(C=C122)C123C(C=C123)C124C(C=C124)C125C(C=C125)C126C(C=C126)C127C(C=C127)C128C(C=C128)C129C(C=C129)C130C(C=C130)C131C(C=C131)C132C(C=C132)C133C(C=C133)C134C(C=C134)C135C(C=C135)C136C(C=C136)C137C(C=C137)C138C(C=C138)C139C(C=C139)C140C(C=C140)C141C(C=C141)C142C(C=C142)C143C(C=C143)C144C(C=C144)C145C(C=C145)C146C(C=C146)C147C(C=C147)C148C(C=C148)C149C(C=C149)C150C(C=C150)C151C(C=C151)C152C(C=C152)C153C(C=C153)C154C(C=C154)C155C(C=C155)C156C(C=C156)C157C(C=C157)C158C(C=C158)C159C(C=C159)C160C(C=C160)C161C(C=C161)C162C(C=C162)C163C(C=C163)C164C(C=C164)C165C(C=C165)C166C(C=C166)C167C(C=C167)C168C(C=C168)C169C(C=C169)C170C(C=C170)C171C(C=C171)C172C(C=C172)C173C(C=C173)C174C(C=C174)C175C(C=C175)C176C(C=C176)C177C(C=C177)C178C(C=C178)C179C(C=C179)C180C(C=C180)C181C(C=C181)C182C(C=C182)C183C(C=C183)C184C(C=C184)C185C(C=C185)C186C(C=C186)C187C(C=C187)C188C(C=C188)C189C(C=C189)C190C(C=C190)C191C(C=C191)C192C(C=C192)C193C(C=C193)C194C(C=C194)C195C(C=C195)C196C(C=C196)C197C(C=C197)C198C(C=C198)C199C(C=C199)C200C(C=C200)C201C(C=C201)C202C(C=C202)C203C(C=C203)C204C(C=C204)C205C(C=C205)C206C(C=C206)C207C(C=C207)C208C(C=C208)C209C(C=C209)C210C(C=C210)C211C(C=C211)C212C(C=C212)C213C(C=C213)C214C(C=C214)C215C(C=C215)C216C(C=C216)C217C(C=C217)C218C(C=C218)C219C(C=C219)C220C(C=C220)C221C(C=C221)C222C(C=C222)C223C(C=C223)C224C(C=C224)C225C(C=C225)C226C(C=C226)C227C(C=C227)C228C(C=C228)C229C(C=C229)C230C(C=C230)C231C(C=C231)C232C(C=C232)C233C(C=C233)C234C(C=C234)C235C(C=C235)C236C(C=C236)C237C(C=C237)C238C(C=C238)C239C(C=C239)C240C(C=C240)C241C(C=C241)C242C(C=C242)C243C(C=C243)C244C(C=C244)C245C(C=C245)C246C(C=C246)C247C(C=C247)C248C(C=C248)C249C(C=C249)C250C(C=C250)C251C(C=C251)C252C(C=C252)C253C(C=C253)C254C(C=C254)C255C(C=C255)C256C(C=C256)C257C(C=C257)C258C(C=C258)C259C(C=C259)C260C(C=C260)C261C(C=C261)C262C(C=C262)C263C(C=C263)C264C(C=C264)C265C(C=C265)C266C(C=C266)C267C(C=C267)C268C(C=C268)C269C(C=C269)C270C(C=C270)C271C(C=C271)C272C(C=C272)C273C(C=C273)C274C(C=C274)C275C(C=C275)C276C(C=C276)C277C(C=C277)C278C(C=C278)C279C(C=C279)C280C(C=C280)C281C(C=C281)C282C(C=C282)C283C(C=C283)C284C(C=C284)C285C(C=C285)C286C(C=C286)C287C(C=C287)C288C(C=C288)C289C(C=C289)C290C(C=C290)C291C(C=C291)C292C(C=C292)C293C(C=C293)C294C(C=C294)C295C(C=C295)C296C(C=C296)C297C(C=C297)C298C(C=C298)C299C(C=C299)C300C(C=C300)C301C(C=C301)C302C(C=C302)C303C(C=C303)C304C(C=C304)C305C(C=C305)C306C(C=C306)C307C(C=C307)C308C(C=C308)C309C(C=C309)C310C(C=C310)C311C(C=C311)C312C(C=C312)C313C(C=C313)C314C(C=C314)C315C(C=C315)C316C(C=C316)C317C(C=C317)C318C(C=C318)C319C(C=C319)C320C(C=C320)C321C(C=C321)C322C(C=C322)C323C(C=C323)C324C(C=C324)C325C(C=C325)C326C(C=C326)C327C(C=C327)C328C(C=C328)C329C(C=C329)C330C(C=C330)C331C(C=C331)C332C(C=C332)C333C(C=C333)C334C(C=C334)C335C(C=C335)C336C(C=C336)C337C(C=C337)C338C(C=C338)C339C(C=C339)C340C(C=C340)C341C(C=C341)C342C(C=C342)C343C(C=C343)C344C(C=C344)C345C(C=C345)C346C(C=C346)C347C(C=C347)C348C(C=C348)C349C(C=C349)C350C(C=C350)C351C(C=C351)C352C(C=C352)C353C(C=C353)C354C(C=C354)C355C(C=C355)C356C(C=C356)C357C(C=C357)C358C(C=C358)C359C(C=C359)C360C(C=C360)C361C(C=C361)C362C(C=C362)C363C(C=C363)C364C(C=C364)C365C(C=C365)C366C(C=C366)C367C(C=C367)C368C(C=C368)C369C(C=C369)C370C(C=C370)C371C(C=C371)C372C(C=C372)C373C(C=C373)C374C(C=C374)C375C(C=C375)C376C(C=C376)C377C(C=C377)C378C(C=C378)C379C(C=C379)C380C(C=C380)C381C(C=C381)C382C(C=C382)C383C(C=C383)C384C(C=C384)C385C(C=C385)C386C(C=C386)C387C(C=C387)C388